

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-139697

(43) 公開日 平成10年(1998)5月26日

(51) Int. C1. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 7 C	19/08	C 0 7 C 19/08
	17/42	17/42
C 0 8 J	9/14	C 0 8 J 9/14
C 0 8 K	5/00	C 0 8 K 5/00
C 0 9 K	3/00	C 0 9 K 3/00 1 1 1 B
審査請求 未請求 請求項の数	6	O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-216779

(22) 出願日 平成9年(1997)8月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-238041

(32) 優先日 平8(1996)9月9日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願平8-239569

(32) 優先日 平8(1996)9月10日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 北村 健郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大西 啓一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 福島 正人

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式

会社千葉工場内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 含フッ素炭化水素系組成物

(57) 【要約】

【課題】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン  
および1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパンを  
安定化し、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、  
1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペンなどオレフィン  
類の発生を抑制する。

【解決手段】 安定剤として、ニトロメタンとアセトニトリルの組合せ、ハロゲン含有ポリエーテルポリオールなど含有させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(1)および(2)を含む含フッ素炭化水素系組成物であって、組成物中の(1)および(2)の割合が、(1)が100重量部に対し(2)が0.001~10重量部の割合である含フッ素炭化水素系組成物。

(1) 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパンから選ばれる1種以上のペンタフルオロプロパン。

(2) 下記(i)または(ii)。

(i) 下記(b)~(e)から選ばれる1種以上と

(a)の組合せ。(a)-NO<sub>2</sub>を有する化合物。

(b)-CNを有する化合物。(c)-CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基)を有する化合物。(d)ラクトン類。(e)キノン類。

(ii) 下記(f)および(g)から選ばれる1種以上。(f)ハロゲン原子およびエボキシ基を有する化合物と活性水素化合物との反応物。(g)ハロゲン原子および水酸基を有する化合物とイソシアネート化合物との反応物。

【請求項2】(i)における(b)~(e)から選ばれる1種以上と(a)の割合が、前者が1重量部に対し後者が0.01~100重量部の割合である請求項1記載の組成物。

【請求項3】含フッ素炭化水素系組成物がプラスチックフォーム製造用の発泡剤である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】(a)がニトロアルカン類または芳香族ニトロ化合物類であり、(b)が脂肪族ニトリル類または芳香族ニトリル類であり、(c)がホルムアミド類またはアセトアミド類であり、(d)がβ-ラクトン、γ-ラクトンまたはδ-ラクトンであり、(e)がp-ベンゾキノン、o-ベンゾキノン、アントラキノンまたはナフトキノンである請求項1、2または3記載の組成物。

【請求項5】(g)が、(f)とイソシアネート化合物との反応物である請求項1または3記載の組成物。

【請求項6】(f)がハロゲン含有ポリエーテルポリオールである請求項1、3または5記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、「1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(R245fa)および1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン(R245ca)から選ばれる1種以上のペンタフルオロプロパン」(以下、単にペンタフルオロプロパンともいう)を含む含フッ素炭化水素系組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリウレタンフォーム製造用の発泡剤(ポリウレタン発泡剤)、ターボ冷凍機用の冷媒、

洗浄用の溶剤などにおいて、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(R141b)や1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタン(R123)がトリクロロフルオロメタン(R11)の代替品として好適に使用されてきた。

【0003】しかし、R141bやR123のようなヒドロクロロフルオロカーボンは、R11のようなクロロフルオロカーボンに比べればオゾン層に対する影響は小さいがゼロではないためモントリオール議定書により2

10 020年に全廃されることが決定されており、代替物質の開発が急務となっている。

【0004】R141bやR123の代替物質としては、ヒドロフルオロカーボンであるR245faまたはR245caが有力な代替候補化合物と考えられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】R245faやR245caは安定性が優れるが、各種化合物が共存したりまたは機材などと接触する場合には、安定性が低下し、各種分解生成物を生じる。

【0006】例えば、溶剤用途においては溶解性を高める目的で添加されるアルコールが共存したり、混入する油などの汚れ成分や水分などが共存したり、洗浄機や被洗物材料との接触がある。また、プロペラント用途においては、水溶性有効成分を溶解させる目的より添加されるアルコールが共存したり、容器材料との接触がある。さらに、ポリウレタン発泡剤用途においては、ポリウレタン原料であるポリオールや触媒、整泡剤などが共存したり、発泡機との接触もある。さらにまた、ターボ冷凍機などの冷媒として使用する場合には、冷凍機を構成する材料や潤滑油との接触がある。

【0007】ペンタフルオロプロパンの分解が起こると、例えば、エアゾール製品においては、アルコールの酸化されたものによる臭気や液の着色、または分解生成物であるハロゲン化水素による容器の腐食などの問題を発生させる。

【0008】また、ポリウレタン発泡においては、触媒の不活性化による発泡倍率の低下、原料ポリオールの粘度の上昇、製品の黄褐色化などの問題があり、冷凍機においては、分解生成物であるハロゲン化水素により機械の腐食や潤滑油の劣化に基づく機械の故障など好ましくない問題を発生させる。

【0009】特開平5-239251号公報にはR245fa発泡剤の安定化剤としてニトロ化合物類、ベンゾフェノン類などが記載されているが、この公報に記載された安定化剤は必ずしも充分な安定化効果がない。

【0010】本発明の目的は、ペンタフルオロプロパンを有効に安定化でき、特に1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン(R1234ze)、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパン(R1234ye)、1, 1,

1, 3-テトラフルオロプロパン (R 254fb)、1, 2, 2, 3-テトラフルオロプロパン (R 254c a)などのペントフルオロプロパンの分解生成物の発生を有效地に抑制できる組成物を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)および(2)を含む含フッ素炭化水素系組成物であって、組成物中の(1)および(2)の割合が、(1)が10重量部に対し(2)が0.001~10重量部の割合である含フッ素炭化水素系組成物である。

(1) 1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンおよび1, 1, 2, 2, 3-ペントフルオロプロパンから選ばれる1種以上のペントフルオロプロパン。

(2) 下記(i)または(ii)。

(i) 下記(b)~(e)から選ばれる1種以上と

(a)の組合せ。(a)-NO<sub>2</sub>を有する化合物。

(b)-CNを有する化合物。(c)-CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基)を有する化合物。(d)ラクトン類。(e)キノン類。

(ii) 下記(f)および(g)から選ばれる1種以上。(f)ハロゲン原子およびエポキシ基を有する化合物と活性水素化合物との反応物。(g)ハロゲン原子および水酸基を有する化合物とイソシアネート化合物との反応物。

【0012】本発明の組成物によれば、特定の化合物を含有させることにより、ペントフルオロプロパンを安定化でき、特にその分解生成物であるR1234ze、R1234ye、R254fb、R254caなどの発生を抑制しうる。R1234zeおよびR254fbは、R245faの分解生成物である。R1234yeおよびR254caはR245caの分解生成物である。

【0013】(a)としては、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロアルカン類、ニトロベンゼン、p-ニトロトルエン、1, 3-ジニトロベンゼン、1, 2-ジニトロベンゼン、3, 4-ジニトロトルエン、2, 4-ジニトロトルエンなどの芳香族ニトロ化合物類などが挙げられる。

【0014】(b)としてはアセトニトリルなどの脂肪族ニトリル類、ベンゾニトリル、p-メチルベンゾニトリル、m-メチルベンゾニトリルなどの芳香族ニトリル類などが挙げられる。

【0015】(c)としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド類、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルアセトアミドなどのアセトアミド類が挙げられる。アルキル基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の炭素数は1~5が好ましい。

【0016】(d)としては、 $\beta$ -ラクトン、 $\gamma$ -ラクトン、 $\delta$ -ラクトンなどが挙げられ、 $\beta$ -プロピオラク

トン、 $\beta$ -ジメチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カブロラクトン、 $\gamma$ -カブリロラクトン、 $\gamma$ -クロトラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\delta$ -カブロラクトンなどが好ましい。

【0017】(e)としては、p-ベンゾキノン、o-ベンゾキノン、9, 10-アントラキノン、1, 4-ナフトキノンなどが挙げられる。

【0018】(f)におけるハロゲン原子およびエポキシ基を有する化合物としては、ハロゲン原子およびエポキシ基を有する脂肪族炭化水素類、ハロゲン原子およびエポキシ基を有する脂環族炭化水素類、ハロゲン原子およびエポキシ基を有する芳香族炭化水素類などが挙げられ、ハロゲン原子およびエポキシ基を有する脂肪族炭化水素類が好ましい。ハロゲン原子およびエポキシ基を有する脂肪族炭化水素類としてはエピクロロヒドリンが特に好ましい。

【0019】(f)におけるハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれるものが好ましく、特に塩素原子が好ましい。複数のハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれる1種以上が好ましく、特に塩素原子のみからなるものが好ましい。

【0020】(f)における活性水素化合物とは、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、カルボキシル基などから選ばれる1種以上の活性水素含有基を有する化合物である。

【0021】活性水素化合物は2種以上の活性水素含有基を有していてもよい。また、活性水素化合物は1個の活性水素含有基を有していてもよいが、好ましくは2個以上の活性水素含有基を有する化合物である。活性水素化合物としては、モノオール、ポリオール、アルカノールアミン類、フェノール類などが好ましい。

【0022】モノオールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのモノオールが挙げられる。ポリオールとしては、グリセリン、ショークロース、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、デキストロース、メチルグルコシド、ソルビトールなどのポリオールが挙げられる。アルカノールアミン類としては、エタノールアミンやジエタノールアミンが挙げられる。フェノール類としては、水酸基以外にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、など各種の置換基を有していてもよい。

【0023】フェノール類としては、例えば、2, 6-ジ- $t$ -ブチル-p-クレゾール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、チモール、p- $t$ -ブチルフェノール、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール、ブチルヒドロキシアニソール、

フェノール、キシレノールなどのモノフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、t-ブチルカテコール、2,5-ジ-t-アミルヒドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、m-ビロカテコール、4-クロロカテコール、4-ブロモカテコール、3,4-ジヒドロキシトルエン、3,4-ジオキシベンゾフェノン、3,4-ジオキシアセトフェノン、p-t-ブチルビロカテコール、ビロガロール、レゾール(フェノールの誘導体)、ベンジリックタイプポリオール(フェノールの誘導体)などのポリフェノール類などが挙げられる。

【0024】さらに、上記活性水素化合物にエチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)などのアルキレンオキシドを付加したポリオール、このポリオールに等当量以下のイソシアネートを反応させた水酸基末端プレポリマーなどの活性水素化合物も好ましい。

【0025】(f)としては、ハロゲン含有ポリエーテルポリオールが好ましい。ハロゲン含有ポリエーテルポリオールの好ましいものは、ハロゲン原子およびエボキシ基を有する脂肪族炭化水素類、特にエピクロロヒドリンと活性水素化合物との反応物である。ハロゲン含有ポリエーテルポリオールのハロゲンはハロゲン化アルキル基として含有するものが好ましい。

【0026】(g)におけるハロゲン原子および水酸基を有する化合物としては、ハロゲン原子および水酸基を有する脂肪族炭化水素類、ハロゲン原子および水酸基を有する脂環族炭化水素類、ハロゲン原子および水酸基を有する芳香族炭化水素類などが挙げられ、エチレンクロロヒドリン、 $\alpha$ -ブロピレンクロロヒドリン、 $\beta$ -ブロピレンクロロヒドリン、トリメチレンクロロヒドリン、テトラメチレンクロロヒドリン、グリセリン- $\alpha$ -モノクロロヒドリン、グリセリン- $\beta$ -モノクロロヒドリン、グリセリン- $\alpha$ 、 $\beta$ -ジクロロヒドリン、グリセリン- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジクロロヒドリンなどのハロゲン原子と水酸基を有する脂肪族炭化水素類が好ましい。

【0027】(g)におけるハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれものが好ましく、特に塩素原子が好ましい。複数のハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれる1種以上が好ましく、特に塩素原子のみからなるものが好ましい。ハロゲン原子が臭素原子の例には、プロピレンブロモヒドリンなどがある。

【0028】ハロゲン原子および水酸基を有する化合物としては、前記(f)におけるハロゲン原子およびエボキシ基を有する化合物と活性水素化合物との反応物も、好ましい例である。特に、活性水素化合物を開始剤として、これにエピクロロヒドリンなどのハロゲン原子とエボキシ基を有する脂肪族炭化水素類を反応させたハロゲン含有ポリエーテルポリオールが好ましい例である。

【0029】(g)とは、ハロゲン原子および水酸基を

有する化合物中の水酸基とイソシアネート化合物中のイソシアネート基が反応して得られるウレタン結合を有する化合物である。この反応物は、未反応の水酸基または未反応のイソシアネート基を有し、かつウレタン結合を有する化合物であってもよい。また、この反応物は、ペンタフルオロプロパンに溶解可能な分子量を有するものを選択することが好ましい。

【0030】好ましい(g)としては、前述のハロゲン含有ポリエーテルポリオールとイソシアネート化合物との反応物が挙げられ、この反応物は、ポリオールおよび発泡剤との混合状態における安定性に優れるため好ましい。

【0031】イソシアネート化合物としては、イソシアネート基を1以上、好ましくはイソシアネート基を2以上有する芳香族系、脂環族系または脂肪族系のポリイソシアネート、これら2種以上の混合物、およびこれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートがある。

【0032】例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、20 ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートやこれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体などが好ましい。

【0033】本発明の組成物は、溶剤、エアゾール用ブロペラント、冷媒、発泡剤など広範囲の用途に適用でき、なかでもプラスチックフォーム製造用の発泡剤、特にポリウレタンフォーム製造用の発泡剤として好適である。本発明の組成物を、ポリウレタン発泡剤に使用する場合、組成物中にはポリオール成分またはイソシアネート成分が含まれていてもよい。

【0034】本発明組成物中の「(i) (b) ~ (e) から選ばれる1種以上と(a)の組合せ」または「(i i) (f) および(g) から選ばれる1種以上」の含有割合は、ペンタフルオロプロパン100重量部に対して0.001~10重量部の割合であり、好ましくはペンタフルオロプロパン100重量部に対して0.01~10重量部の割合である。

【0035】「(i) (b) ~ (e) から選ばれる1種以上と(a)の組合せ」と「(i i) (f) および(g) から選ばれる1種以上」は併用してもよい。

(i)における(b) ~ (e)から選ばれる1種以上と(a)の割合は、前者が1重量部に対し後者が0.01~100重量部の割合が好ましい。

【0036】また、ポリウレタン発泡剤用途において、(f)がハロゲン含有ポリエーテルポリオールの場合、通常これはポリオール成分の一部となる。同様に、

(g)がハロゲン含有ポリエーテルポリオールとイソシアネート化合物の反応物で、水酸基を有する場合、通常これはポリオール成分の一部となる。

【0037】また、(g)がハロゲン含有ポリエーテルポリオールとイソシアネート化合物の反応物で、イソシアネート基を有する場合、通常これはイソシアネート成分の一部となる。

【0038】本発明の組成物には、他の安定剤、例えば、 $-\text{COR}^3$  ( $\text{R}^3$  はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基) を有する化合物、 $-\text{CO}_2\text{R}^4$  ( $\text{R}^4$  はアルコールまたはハロゲン化アルコールから水酸基を除いた残基) を有する化合物、ハロゲン原子が直接芳香環の炭素原子に結合したハロゲン化芳香族炭化水素類、フェノール類、不飽和基含有芳香族化合物類、メタロセン類、金属アセチルアセトネート類、オキシム類、エポキシ化合物類、有機酸類、有機酸類のアンモニウム塩またはアミン塩、ハロゲン化アルカン類、ハロゲン化アルコール類、から選ばれる1種以上をペンタフルオロプロパン100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部、の割合で含めてよい。

【0039】 $-\text{COR}^3$  ( $\text{R}^3$  はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基) を有する化合物としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの脂肪族モノケトン類、アセトフェノン、p-メチルアセトフェノン、n-ブチロフェノン、ベンゾフェノンなどのフェノン類、ベンゾイルアセトン、 $\alpha'$ -ベンゾイル- $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフルオロアセトン、ジベンゾイルメタン、フロイルアセトン、アセチルアセトン、(トリフルオロアセチル)アセトンなどの $\beta$ -ジケトン類が挙げられる。特に、脂肪族モノケトン類、フェノン類が好ましい。

【0040】ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基である $\text{R}^3$  は、アルキル基またはアリール基の水素原子の少なくとも一部をフッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子に置換したアルキル基またはアリール基が好ましい。アルキル基またはハロゲン化アルキル基の炭素数は1~5が好ましい。

【0041】 $-\text{CO}_2\text{R}^4$  ( $\text{R}^4$  はアルコールまたはハロゲン化アルコールから水酸基を除いた残基) を有する化合物としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、ギ酸2,2,2-トリクロロエチル、酪酸ブチル、酪酸アミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸ブチル、ラウリル酸エチル、シウ酸ジメチル、マロン酸ジブチル、コハク酸ジエチル、酒石酸ジブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、酢酸クロロエチル、酢酸クロロプロピル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、3-オキソブタン酸メチル、3-オキソブタン酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-オキソペンタン酸エチル、3-オキソオ

クタデカン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸のエステル類、安息香酸エチル、4-メチル安息香酸エチル、タル酸ジメチル、安息香酸クロロエチル、安息香酸クロロプロピルなどの芳香族カルボン酸のエステル類などが挙げられる。

【0042】その他のエステル類としては、脂肪族カルボン酸または芳香族カルボン酸とハロゲン化アルキル基を有するハロゲン含有ポリエーテルポリオールとのエステル類などが挙げられ、このエステル類は、ポリオールおよび発泡剤との混合状態における安定性に優れるため好ましい。このハロゲン含有ポリエーテルポリオールは前述の(g)または(f)におけるものと同様なものが使用できる。

【0043】ハロゲン化アルコールから水酸基を除いた残基である $\text{R}^4$  としては、ハロゲン化アルキル基を有する通常のハロゲン化アルコールから水酸基を除いた残基、上記のハロゲン含有ポリエーテルポリオールから水酸基を除いた残基、が挙げられる。

【0044】ハロゲン化アルコール中のハロゲン化アルキル基またはハロゲン含有ポリエーテルポリオール中のハロゲン化アルキル基は、アルキル基の水素原子の少なくとも一部をフッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子に置換したアルキル基が好ましい。活性水素化合物としては、前述の活性水素化合物と同様なものが使用できる。

【0045】ハロゲン原子が直接芳香環の炭素原子に結合したハロゲン化芳香族炭化水素類としては、p-フルオロトルエンなどが挙げられる。ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子および臭素原子から選ばれるハロゲン原子が好ましい。フェノール類としては、前述の(f)におけるフェノール類と同様なものが使用できる。

【0046】不飽和基含有芳香族化合物類としては、ステレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルステレン、p-イソブロペニルトルエン、o-イソブロペニルトルエン、p-イソブロペニル- $\alpha$ -キシレン、p-イソブロペニル- $\alpha$ -エチルステレン、メトキシステレン、エトキシステレンなどが挙げられる。

【0047】メタロセン類としては、フェロセン、ニッケロセン、コバルトセン、二塩化モリブドセン、二塩化ジシクロペンタジエニルチタン、二塩化ジシクロペンタジエニルジルコニウムなどが挙げられる。金属アセチルアセトネート類としては、銅アセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート、マンガン(II)アセチルアセトネート、コバルト(II)アセチルアセトネートなどが挙げられる。オキシム類としては、アセトアルドキシム、シクロヘキサンオキシム、ベンズアルドキシム、アセトキシムなどが挙げられる。

【0048】エポキシ化合物類としては、エチレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、グリ

シドール、エピクロロヒドリン、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどのモノエボキシ化合物、ジエボキシブタン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ネオベンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンボリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのポリエボキシ化合物などが挙げられる。

【0049】有機酸類としては、キ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリル酸などが挙げられる。この有機酸類のアンモニウム塩またはアミン塩に用いるアミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどが挙げられる。

【0050】ハロゲン化アルカン類としては、クロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、プロモメタン、ジプロモメタン、プロモホルム、四臭化炭素、プロモエタン、1-ブロモプロパン、2-ブロモプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1,2-ジブロモブタン、1,3-ジブロモブタン、1,4-ジブロモブタン、2,3-ジブロモブタン、ヨードエタン、1-ヨードプロパン、2-ヨードプロパン、1-ヨードブタン、2-ヨードブタンなどが挙げられる。

【0051】ハロゲン化アルコール類としては、2-クロロエタノール、2,2-ジクロロエタノール、2,2-トリクロロエタノール、1-クロロ-2-ブロボノール、2-ブロモエタノール、2,2-ジブロモエタノール、2,2-トリブロモエタノール、エチレンクロロヒドリン、プロピレンプロモヒドリンなどが挙げられる。

#### 【0052】

##### 【実施例】

「例1～23（実施例）、例24～28（比較例）、例29～36（実施例）、例37（比較例）」

R245faをポリウレタン発泡剤として適用した場合の結果を表2～4と表6に示す。R245caをポリウレタン発泡剤として適用した場合の結果を表7に示す。

【0053】例1～28の試験は、表1に示すポリオール成分（P1液）、イソシアネート成分（I液）、発泡剤R245faおよび表2～4に示す種々の有機化合物

の所定量を混合した試料を用いて行った。

【0054】例29～37の試験は、表5に示すポリオール成分（P2液）、イソシアネート成分（I液）、発泡剤（R245faまたはR245ca）および表6～7に示す種々の有機化合物の所定量を混合した試料を用いて行った。

【0055】200mm×200mm×200mmの寸法の木製箱を用い、上記試料からポリウレタン発泡体を作成した後、中央のサンプルを採取し、発泡時の発熱による分解生成物R1234zeまたはR1234yeの生成量を、ガスクロマトグラフ分析することにより、分解生成物抑制効果を測定した。

【0056】なお、表2～4の添加量とは表2～4の有機化合物のP1液への添加量を示す。また、発泡剤はあらかじめP1液中に配合して用いた。また、表6～7の添加量とは表6～7の有機化合物のP2液またはI液への添加量を示す。

【0057】例29～30および例33～34においては、有機化合物をP2液中にあらかじめ配合した。例31～32および例35～36においては、有機化合物をB液中にあらかじめ配合した。また、発泡剤はあらかじめP2液中に配合して用いた。

【0058】また、表5～7におけるOH価は水酸基価（単位はmg KOH/g）を示し、表6～7におけるNCO含量はイソシアネート基の含有量（単位は重量%）を示す。

【0059】また、表6～7において、XはビスフェノールAのエピクロロヒドリン付加誘導体（OH価250）を示し、Yはグリセリンのエピクロロヒドリン付加誘導体（OH価450）を示し、DEAMはジエタノールアミンを示し、EPCHはエピクロロヒドリンを示す。

【0060】また、表2～4および表6の分解生成物の欄は分解生成物R1234zeの濃度Nを示し、AはN<50ppm、Bは50ppm≤N<100ppm、Cは100ppm≤N<500ppm、DはN≥500ppm、を表す。また、表7の分解生成物の欄は分解生成物R1234yeの濃度Mを示し、EはM<50ppm、FはM≥500ppm、を表す。

#### 【0061】

##### 【表1】

P 1液		
ボリオールEL-750ED (旭オーリン社製)	100重量部	
触媒D a b c o - 33 L V (三共エアーブロダクト社製)	2重量部	
整泡剤SH-193 (東レシリコーン社製)	2重量部	
純水	2重量部	
I液		
イソシアネートPAP I-135 (三塗化成ダウ社製)	150重量部	
発泡剤R 245fa	35重量部	

【0062】

\* \* 【表2】

例	有機化合物	添加量(重量部)	分解生成物
1	ニトロメタン	1. 0	A
	アセトニトリル	0. 5	
2	ニトロメタン	1. 0	A
	ベンゾニトリル	0. 5	
3	ニトロメタン	1. 0	A
	N, N-ジメチルアセトアミド	0. 5	
4	ニトロメタン	1. 0	A
	γ-ブチロラクトン	0. 5	
5	ニトロメタン	1. 0	A
	p-ベンゾキノン	0. 5	
6	ニトロエタン	1. 0	A
	アセトニトリル	0. 5	
7	ニトロエタン	1. 0	A
	ベンゾニトリル	0. 5	
8	ニトロエタン	1. 0	A
	N, N-ジメチルアセトアミド	0. 5	
9	ニトロエタン	1. 0	A
	γ-ブチロラクトン	0. 5	
10	ニトロエタン	1. 0	A
	p-ベンゾキノン	0. 5	

【0063】

【表3】

例	有機化合物	添加量(重量部)	分解生成物
11	p-ニトロトルエン	1.0	A
	アセトニトリル	0.5	
12	p-ニトロトルエン	1.0	A
	ベンゾニトリル	0.5	
13	p-ニトロトルエン	1.0	A
	N, N-ジメチルアセトアミド	0.5	
14	p-ニトロトルエン	1.0	A
	γ-ブチロラクトン	0.5	
15	p-ニトロトルエン	1.0	A
	p-ベンゾキノン	0.5	
16	p-ニトロトルエン	1.0	A
	アセトニトリル	0.5	
	p-フルオロトルエン	0.5	
17	p-ニトロトルエン	1.0	A
	N, N-ジメチルアセトアミド	0.5	
	p-フルオロトルエン	0.5	
18	p-ニトロトルエン	1.0	A
	γ-ブチロラクトン	0.5	
	p-フルオロトルエン	0.5	
19	p-ニトロトルエン	1.0	A
	p-ベンゾキノン	0.5	
	p-フルオロトルエン	0.5	

【0064】

\* \* 【表4】

例	有機化合物	添加量(重量部)	分解生成物
20	p-ニトロトルエン	1.0	A
	アセトニトリル	0.5	
	酢酸クロロエチル	0.5	
21	p-ニトロトルエン	1.0	A
	N, N-ジメチルアセトアミド	0.5	
	酢酸クロロエチル	0.5	
22	p-ニトロトルエン	1.0	A
	γ-ブチロラクトン	0.5	
	酢酸クロロエチル	0.5	
23	p-ニトロトルエン	1.0	A
	p-ベンゾキノン	0.5	
	酢酸クロロエチル	0.5	
24	p-ニトロトルエン	1.0	B
25	p-ニトロトルエン	0.5	C
26	二トロメタン	1.0	B
27	二トロエタン	1.0	B
28	なし		D

【0065】

【表5】

P 2液 m-トリレンジアミンにPOとEOを付加した OH価450のポリオール シュークロースにPOとEOを付加した OH価450のポリオール 触媒D a b c o - 3 3 L V (三共エアープロダクツ社製) 整泡剤SH-193 (東レシリコーン社製) 純水 I液 イソシアネート: P A P I - 1 3 5 (三菱化成ダウ社製) 発泡剤	50重量部 50重量部 2重量部 2重量部 2重量部 150重量部 35重量部
--	---

【0066】

\* \* 【表6】

例	有機化合物	添加量 重量部	分解 生成物
29	X (OH価250)	5. 0	A
30	DEAMのEPCH付加誘導体 (OH価250)	5. 0	A
31	XのTDIプレポリマー (NCO含量15)	5. 0	A
32	YのMDIプレポリマー (NCO含量22)	5. 0	A

【0067】

\* \* 【表7】

例	有機化合物	添加量 重量部	分解 生成物
33	X (OH価250)	5. 0	E
34	DEAMのEPCH付加誘導体 (OH価250)	5. 0	E
35	XのTDIプレポリマー (NCO含量15)	5. 0	E
36	YのMDIプレポリマー (NCO含量22)	5. 0	E
37	なし	-	F

【0068】

【発明の効果】本発明の組成物は、発泡剤、エアゾール用プロペラント、冷媒または溶剤などに使用でき、優れ★

★た安定化効果を示すとともに、特にR1234zeまたはR1234yeの発生抑制効果が顕著に認められる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
C 11 D 7/50

識別記号

F I  
C 11 D 7/50